

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-100040

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成1年(1989)4月18日  
 C 04 B 14/36 A-8218-4G  
 26/04 Z-8218-4G  
 //(C 04 B 26/04  
 14:36) 8218-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 黒鉛樹脂複合材料

⑦ 特 願 昭62-257526

⑧ 出 願 昭62(1987)10月13日

⑨ 発 明 者 蓮 田 春 文 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会  
 社桜川工場内  
 ⑨ 発 明 者 西 田 達 也 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会  
 社桜川工場内  
 ⑨ 発 明 者 藤 田 淳 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会  
 社桜川工場内  
 ⑩ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 ⑪ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

黒鉛樹脂複合材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 膨張黒鉛成形体にポリビニールブタラール樹脂及び熱硬化性樹脂の硬化物を含有させてなる黒鉛樹脂複合材料。

2. 熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂及びフラン樹脂の1種以上である特許請求の範囲第1項記載の黒鉛樹脂複合材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、引張り強さ、液体不浸透性及び可撓性に優れた黒鉛樹脂複合材料に関するものである。

(従来の技術)

黒鉛を硫酸と酸化剤で処理して得た黒鉛層間化合物を急速に加熱すると、黒鉛構造のC軸方向(炭素層に垂直な方向)に膨張した軽量の虫形状の膨張黒鉛の得られること、さらに、当該膨張黒

鉛は圧縮成形性に富み、従つて、単独または、他の物質と混合して加圧することにより、板状、あるいは棒状の成形体が得られることば、例えば特公昭44-23966号公報によつて公知である。

こうして得られた膨張黒鉛成形体は、耐熱性、耐食性に優れ、かつ、圧縮復元性に富み、シール性能にも優れているので、化学プラント用パッキング材、自動車用ガスケット材料、断熱材等に広く使用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記膨張黒鉛を単独で加圧成形したものは、その機械的な絡み合いのみで強度を保持している為に引張り強さ、圧縮強さなどの点で充分ではなく、また水・油・及び各種無機液体、有機溶剤に浸漬した後強度劣化が大きく、使用上多くの不具合があつた。これらの欠点を改善し、高強度でかつ液体不浸透性を有する膨張黒鉛成形体を作成するためには、成形体中にフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂を含ませることによつて、達成される。膨張

黒鉛成形体に熱硬化性樹脂を含浸することにより、膨張黒鉛成形体の引張り強さ、水及び油に対する液体不浸透性の低下は大幅に改善できるが、膨張黒鉛の特有の性質の一つである可撓性が失われるという不具合が生じ、この為この成形体の化学プラント用パッキング材、自動車用ガスケット材料の使用形状への加工性、化学プラント、自動車用エンジンに組み付ける際の作業性等が著しく悪化する欠点がある。

本発明は上記した欠点を解消し、引張り強さ、液体不浸透性及び可撓性に優れた黒鉛樹脂複合材料を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、膨張黒鉛成形体にポリビニルブチラール樹脂及び熱硬化性樹脂の硬化物を含有させるなる黒鉛樹脂複合材料に関する。

本発明において、黒鉛樹脂複合材料を構成する膨張黒鉛としては公知の方法によつて得られるものが用いられ、たとえば天然産鱗状黒鉛を濃硫酸及び濃硝酸の混液で処理した後、水洗、脱水を行

われる複合材料の特性、特に可撓性には有意差が生じない。

膨張黒鉛成形体に熱硬化性樹脂の硬化物及びポリビニルブチラール樹脂を含有させる方法としては、膨張黒鉛粒子にポリビニルブチラール樹脂の粉末を混ぜ、一旦成形した後、該成形体に熱硬化性樹脂の溶液を含浸させ、乾燥後硬化する方法と、予め熱硬化性樹脂とポリビニルブチラール樹脂の混合溶液を調整し、膨張黒鉛成形体にこれを含浸、硬化する方法とがあるが、作業性、コスト、特性の面から、後者が好ましい。

いずれの場合もポリビニル樹脂の量は熱硬化性樹脂に対して0.5～5.0重量%とするのが好ましい。ポリビニル樹脂の量が少ないと可撓性向上の効果がなく、多すぎると複合材料の耐熱性が低下する。

(作用)

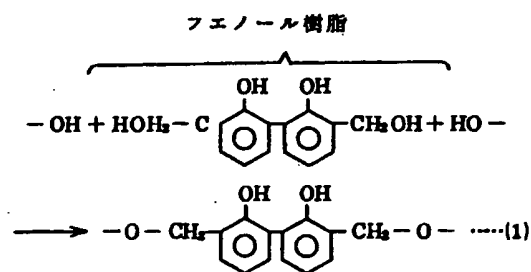
ポリビニルブチラール樹脂は熱可塑性であるが、分子中に水酸基を多く含有しており、各種の熱硬化性樹脂と相溶し、架橋反応を生じ、不溶不

い過剰な酸及び黒鉛表面に付着している酸を除き、その後600～1000℃で膨張処理を行うことにより、原料黒鉛とのかさ密度比で20倍以上の倍率に膨張した膨張黒鉛を用いることができる。原料の黒鉛としては、天然の鱗状黒鉛以外に熱分解黒鉛、キツシユ黒鉛などが使用できる。黒鉛を処理する系としては、濃硫酸及び濃硝酸以外に濃硫酸・過マンガン酸カリウム、濃硫酸・塩素酸カリウム、濃硫酸・過硫酸アンモニウムなどの濃硫酸を主体とした公知の多くの組み合わせが使用できる。前記膨張黒鉛は、圧縮成形等により膨張黒鉛成形体とされる。

膨張黒鉛成形体に樹脂含浸する熱硬化性樹脂としては、公知ないし周知のものが広範囲にわたつて使用され、たとえばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂である。

本発明では、上記熱硬化性樹脂に加え、ポリビニルブチラール樹脂を含浸する。ポリビニルブチラール樹脂は、組成、重合度等により、多くの種類があるが、どの種類のものを用いても、得

融性となる。フェノール樹脂とポリビニルブチラール樹脂との反応は、(1)式の通りとなる。



またポリビニルブチラール樹脂の被膜は、可撓性に富み、これが膨張黒鉛成形体中で熱硬化性樹脂と架橋するため、熱硬化性樹脂による可撓性低下を防ぐものと思われる。

(実施例)

以下、実施例により、本発明を説明する。

実施例1

ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業KK製、商品名エスレックB)5重量%、フェノール樹脂(日立化成工業KK製、商品名VP-11N)20重量%及び溶媒のアセトン75重量%からな

る混合溶液に膨張黒鉛成形体(日立化成工業KK製、商品名カーボフィット、密度 $0.4\text{ g/cm}^3$ 、板厚 $1.0\text{ mm}$ )を浸漬し、次いで減圧加熱して溶媒を揮発させた後、板厚 $0.4\text{ mm}$ 、密度 $1.0\text{ g/cm}^3$ に仕上げ、 $180^\circ\text{C}$ で1時間硬化処理し、黒鉛樹脂複合材料とした。

#### 実施例2

実施例1と同一の膨張黒鉛成形体を実施例1と同一のポリビニールブチラール樹脂5重量多、エポキシ樹脂(シエル製、商品名エビコート1001)20重量多及び溶媒のメチルエチルケトン75重量多からなる混合溶液に浸漬し、以下実施例1と同一条件にて、黒鉛樹脂複合材料とした。

#### 比較例1

実施例1と同一のフェノール樹脂の20重量多をアセトン80重量多に溶解した溶液に、実施例1と同一の膨張黒鉛成形体を浸漬し、以下、実施例1と同一条件により、黒鉛樹脂複合材料とした。

実施例1、2及び比較例1の黒鉛樹脂複合材料及び参考例として、実施例1で用いた密度 $1.0\text{ g}$

$\text{cm}^3$ 、板厚 $0.4\text{ mm}$ の樹脂含浸をしない膨張黒鉛成形体について、引張り強さの測定、エンジンオイル中に $150^\circ\text{C}$ で5時間浸漬した後の重量増加率の測定、また可撓性試験として2Rの曲部に $90^\circ$ で左右に屈曲させた際の切断までの屈曲回数の測定及び $\phi 10\text{ mm}$ のロッドへの巻き付け試験を行った。結果を第1表に示す。

第1図は可撓性試験を示す略図で、試験片1を先端に2Rの曲部3を有する治具2で押さえ、試験片1の先端から糸で $50\text{ g}$ の重錘4を吊したものである。治具2を第2図に示すように右に $90^\circ$ 回転して1回屈曲とし次に時計方向に $180^\circ$ (第1図の位置から $90^\circ$ )回転して2回屈曲とする。以下この屈曲を試験片が切断するまで繰返す。

第1表

	樹脂含浸率(%)	引張り強さ( $\text{kg/cm}^2$ )	エンジンオイル浸漬後の重量増加率(%)	屈曲回数(回)	巻き付け試験※1
実施例1	5.3	100	24	173	○
2	5.1	88	20	216	○
比較例1	5.0	97	21	3	×
参考例	—	45	51	107	○

※1 ○…異常なし、×…クラック発生

第1表から、引張り強さは参考例が $45\text{ kg/cm}^2$ に対し、実施例1、2及び比較例1の引張り強さは $88\sim 100\text{ kg/cm}^2$ に増大し、エンジンオイル浸漬後の重量増加率でも実施例1、2及び比較例1は参考例の50%以下であつた。一方、可撓性試験では、熱硬化性樹脂を単独で用いた比較例1がわずか3回の屈曲で切断したのに対し、ポリビニールブチラール樹脂をも含浸した実施例1及び2は、参考例の膨張黒鉛成形体よりも優れた可撓性を示した。巻き付け試験においても可撓性試験と同じことが言える。

#### (発明の効果)

本発明によれば、引張り強度、液体不浸透性及び可撓性に優れた黒鉛樹脂組成物を得ることができ。

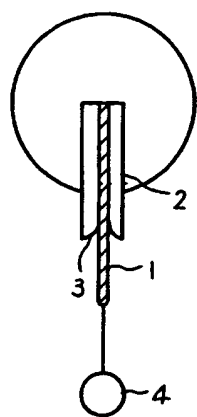
#### 4 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は可撓性試験の方法を示す略図である。

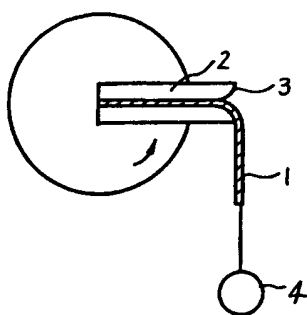
符号の説明

1…試験片  
2…治具  
3…曲部  
4…重錘

代理人 弁理士 若 林 邦 彦



第 1 図



第 2 図